

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L2: Entry 8 of 8

File: DWPI

Jan 14, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1997-127722

DERWENT-WEEK: 200042

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Fragrance preserving multilayer container - comprises inner and outer layers of olefinic resin and middle layer of amorphous olefin; copolymer

PRIORITY-DATA: 1995JP-0159670 (June 26, 1995)

Search Selected

Search ALL

Clear

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 09011416 A	January 14, 1997		016	B32B027/32
<input type="checkbox"/> JP 3075144 B2	August 7, 2000		016	B32B027/00

INT-CL (IPC): B29 C 49/22; B32 B 1/02; B32 B 27/00; B32 B 27/32; B65 D 35/10; B65 D 75/26; C08 L 23/00; C08 L 45/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09011416A

## BASIC-ABSTRACT:

Container comprises inner and outer layer of an olefinic resin and a middle layer of an amorphous or non-crystalline copolymer of an olefin and cyclic olefin.

Container pref. also has a second middle layer of oxygen barrier thermoplastic resin. The amorphous or non-crystalline copolymer has a glass transition pt. of 5-200 deg.C and derived from 10-50 mol.% cyclic olefin and the balance of ethylene. The olefinic resin is polyethylene, ethylenic copolymer, polypropylene, propylenic copolymer, polymerised using a metallocene catalyst. The container made by multilayer parison blow moulding.

USE/ADVANTAGE - The container is used, eg. as tubular shape, for sealing cosmetics, toiletry goods, medicines, paste, adhesive, foods, seasonings etc. The container has good fragrance preservation, humidity preservation, adhesion between layers, resistance to the content and squeezing property.

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-11416

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月14日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32			B 3 2 B 27/32	E
B 2 9 C 49/22		9268-4F	B 2 9 C 49/22	
B 3 2 B 1/02			B 3 2 B 1/02	
B 6 5 D 35/10			B 6 5 D 35/10	Z
75/26			75/26	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-159670

(22) 出願日 平成7年(1995) 6月26日

(71) 出願人 393018613

岸本 昭

神奈川県横浜市金沢区釜利谷東3丁目28番  
6号

(72) 発明者 伊藤 卓郎

神奈川県横須賀市長沢1842-24

(72) 発明者 深沢 直樹

神奈川県横浜市西区西戸部町2-206

(72) 発明者 丸橋 吉次

神奈川県横浜市港北区日吉本町6-35-5

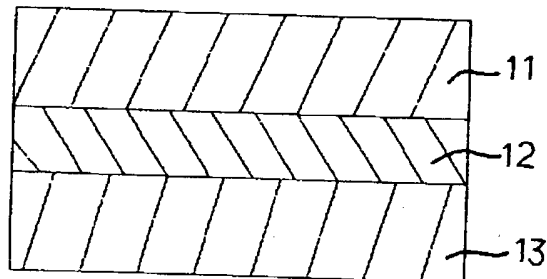
(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

(54) 【発明の名称】 保香性多層容器

(57) 【要約】

【目的】 オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有して成る層を中間層として備え、保香性及び保水性並びに耐内容物性、更には層間接着性に優れた多層容器、特に圧潰性多層容器を提供する。

【構成】 オレフィン系樹脂を含有して成る内外層と、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有して成る中間層とを備えて成ることを特徴とする保香性多層容器。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィン系樹脂を含有して成る内外層と、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有して成る中間層とを備えて成ることを特徴とする保香性多層容器。

【請求項2】 オレフィン系樹脂を含有して成る内外層と、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有して成る第一の中間層と、酸素バリアー性熱可塑性樹脂を含有して成る第二の中間層とを備えて成ることを特徴とする保香性多層容器。

【請求項3】 前記オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体が10乃至50モル%の環状オレフィンと残余のエチレンとから誘導され且つ5乃至200℃のガラス転移点を有する共重合体である請求項1または2記載の保香性多層容器。

【請求項4】 前記オレフィン系樹脂がポリエチレンまたはエチレン系共重合体である請求項1または2記載の保香性多層容器。

【請求項5】 前記オレフィン系樹脂がメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン系重合体である請求項1または2記載の保香性多層容器。

【請求項6】 前記オレフィン系樹脂がポリプロピレンまたはプロピレン系共重合体である請求項1または2記載の保香性多層容器。

【請求項7】 前記容器は全体として100乃至1000μmの厚みの器壁を有し、且つ内層：中間層：外層の厚み比が2～96：2～30：2～96の範囲内にある請求項1記載の保香性多層容器。

【請求項8】 前記容器は全体として100乃至1000μmの厚みの器壁を有し、且つ内層：第一中間層：第二中間層：外層の厚み比が2～94：2～30：2～30：2～94の範囲内にある請求項2記載の保香性多層容器。

【請求項9】 前記容器は、オレフィン系樹脂を含有して成る内外層と、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有して成る中間層と、或いは更に酸素バリアー性熱可塑性樹脂を含有して成る第二の中間層とを備えた多層バリソンの溶融ブロー成形で形成されたものである請求項1または2記載の保香性多層容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、保香性多層容器に関するもので、より詳細にはオレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有して成る層を中間層として備え、保香性及び保水性並びに耐内容物性に優れた多層容器、及び圧潰性多層容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】プラスチック製の圧潰性押出容器は、練り歯磨き、化粧品、トイレタリー製品、各種薬品、糊乃

2

至接着剤、高粘性調味料乃至食品等の種々の内容物を収容する包装容器として広く使用されている。

【0003】この圧潰性容器においては、内容物を絞り出すための柔軟性が要求されるため、低密度ポリエチレンやエチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン系重合体を使用されている。

【0004】容器壁を通しての酸素の透過を防止するために、酸素バリアー性樹脂を使用することも古くから知られており、例えば、低密度ポリエチレンの内外層及びエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（エチレンビニルアルコール共重合体）の中間層から成る多層押出チューブ容器も既に知られている（例えば、特公昭57-33223号公報）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】エチレンビニルアルコール共重合体等の酸素バリアー性樹脂を用いた多層容器は、器壁を通しての酸素ガスの透過が少なく、しかもある程度保香性にも優れているものの、芳香成分のバリアー性が未だ十分でないという問題がある。更に、エチレンビニルアルコール共重合体のようなガスバリアー性樹脂は、水蒸気に対する透過性がかなり大きく、しかも水蒸気の吸湿によりガスバリアー性そのものが低下するという欠点もある。

【0006】本発明者らは、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を、多層容器の中間層として使用すると、耐内容物性やシール性等に悪い影響を与えることなしに、この容器の保香性や水分保持性を顕著に向上させうることを見いだした。

【0007】即ち、本発明の目的は、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有して成る層を中間層として備え、保香性及び保水性並びに耐内容物性、更には層間接着性に優れた多層容器、特に圧潰性多層容器を提供するにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、オレフィン系樹脂を含有して成る内外層と、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有して成る中間層とを備えて成ることを特徴とする保香性多層容器が提供される。

【0009】本発明によればまた、オレフィン系樹脂を含有して成る内外層と、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有して成る第一の中間層と、酸素バリアー性熱可塑性樹脂を含有して成る第二の中間層とを備えて成ることを特徴とする保香性多層容器が提供される。

【0010】オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体としては、10乃至50モル%、特に20乃至48モル%の環状オレフィンと残余のエチレンとから誘導され且つ5乃至200℃、特に40乃至190℃のガラス転移点を有する共重合体が特に適してい

る。

【0011】オレフィン系樹脂としては、柔軟性の点ではポリエチレンまたはエチレン系共重合体が適しているが、逆にある程度の硬さが許容される場合にはポリプロピレンまたはプロピレン系共重合体も使用できる。

【0012】本発明の容器は、全体として100乃至1000 $\mu$ mの厚みの器壁を有し、且つ内層：中間層：外層の厚み比が2～96：2～30：2～96の範囲内にあるのが好ましい。また、第二中間層を有する場合には、全体として100乃至1000 $\mu$ mの厚みの器壁を有し、且つ内層：第一中間層：第二中間層：外層の厚み比が2～94：2～30：2～30：2～94の範囲内にあるのが好ましい。

【0013】本発明の容器は、オレフィン系樹脂を含有して成る内外層と、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有して成る中間層と、或いは更に酸素バリアー性熱可塑性樹脂を含有して成る第二の中間層とを備えた多層バリソンの溶融ブロー成形で形成される。また、圧潰性容器は、パイプ胴部、例えば押し出しパイプを所定の長さに切断したものと、別に成形された口部、例えば射出成形で形成された口部とを接着することによっても製造できる。

【0014】

【作用】圧潰性容器では、内容物の押出性乃至絞り出し性を器壁に付与するため、通常のリジッド乃至セミリジッドな容器でも軽量性や省資源の見地から、肉厚を薄くすることは望ましいことであるが、器壁を薄くすると、器壁を通して内容物中の芳香成分や水分が外部に逸散する傾向がある。

【0015】本発明の容器では、オレフィン系樹脂を含有して成る内外層の間に、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体(COC)を含有して成る中間層を設けたことが特徴であり、これにより、器壁を通しての芳香成分の透過や水蒸気の透過を顕著に抑制し、内容物の保存性を顕著に向上させることができる。

【0016】後述する例を参照されたい。これらの例には、芳香成分の指標物質として、フェニルエチルアルコール(PEA)やフェニル酢酸メチルエステル(PAME)をエチルアルコール溶解した溶液を、各種チューブ容器に充填した後、密封し、この包装体を密閉雰囲気内に置き、チューブ容器の器壁を通して雰囲気中に漏れたPEA及びPAMEの濃度を測定した結果が示されている(測定条件の詳細は後述する例参照)。

【0017】この結果によると、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)の単層のチューブ容器では、雰囲気中に漏れだしたPEA濃度が91.26 ng/mlに達する(比較例2)のに対して、上記EVAの内外層間にオレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を中間層として設けたチューブ容器では、雰囲気

中に漏れだしたPEA濃度が1.6 ng/ml、即ち約100分の1に抑制される(実施例1-2)のである。この傾向は他のオレフィン樹脂についても全く同様であり、メタロセン系触媒を用いて得たポリオレフィン系エラストマー(POPs)の単層のチューブ容器では、雰囲気中に漏れだしたPEA濃度が95.35 ng/mlに達する(比較例1)のに対して、上記メタロセン系触媒を用いて得たポリオレフィン系エラストマー(POPs)の内外層間にオレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を中間層として設けたチューブ容器では、雰囲気中に漏れだしたPEA濃度が1.90 ng/ml、即ち約100分の1に抑制される(実施例1-1)のである。以上の事実から、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体は、他のオレフィン系樹脂とは全く異なり、芳香成分に対して特異的に優れたバリアー性を示すことが了解される。

【0018】同様の優れた結果は、水蒸気透過度においても認められる。即ち、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を中間層として設けることにより、水蒸気透過量を、前記共重合体が存在しない場合の値の約2分の1以下のオーダに抑制し、内容物の変質や内容物の粘度上昇等による押出不良等のトラブルを防止できることになる。

【0019】本発明においては、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体(COC)を、オレフィン樹脂内外層の中間層として設けることも重要である。上記COCはペースト或いは半固体等に含まれる油性内容物等に対して耐性に劣り、クレイズやクラックを発生する傾向があり、容器の耐内容物性、耐化学薬品性、耐抽出性、衛生的特性の点で不十分であり、またチューブ底部をヒートシールする際のヒートシール性にも劣るが、これらの諸特性に優れたオレフィン樹脂を内外層とすることにより、上記問題を解消することができる。

【0020】本発明の圧潰性多層容器では、香り成分(アロマやフレーバー)や水蒸気に対するバリアー性に優れているため、器壁の厚みを薄肉化できるという利点を与える。一方、圧潰性容器において、器壁の厚みを薄くしても内容物の押出性の点で問題となることはないが、容器の保形性が低下し、内容物の充填作業性や、包装体の外観が不良となるという問題がある。

【0021】本発明に用いるオレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体は、低密度ポリエチレンの曲げ弾性率が1000乃至2000 kg/cm<sup>2</sup>と低いのにに対して、曲げ弾性率が23000乃至33000 kg/cm<sup>2</sup>と大きく、容器に保形性を与えるのに役立っている。

【0022】また、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体は、オレフィン系樹脂に対する熱接着性が良好であり、この共重合体(COC)とオ

レフィン系樹脂とを共押出することで、耐層間剥離性に優れた積層体を得られる。

【0023】本発明の圧潰性容器においては、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を第一の中間層、及び酸素バリアー性熱可塑性樹脂を第二の中間層として組み合わせることができ、これにより、実質上全ての気体に対してバリアー性があり、多くのアロマやフレーバーの保持性に優れた圧潰性容器を製造することができる。

【0024】オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体としては、10乃至50モル%の環状オレフィンと残余のエチレンとから誘導され且つ5乃至200℃のガラス転移点を有する共重合体が好適である。

【0025】環状オレフィンの含有量が上記範囲を下回ると、ガラス転移点が前記範囲を下回るようになり、芳香成分のバリアー性が低下するようになる。一方、環状オレフィンの含有量が上記範囲を上回ると、ガラス転移点が前記範囲を上回るようになり、共重合体の溶融成形性やオレフィン系樹脂との接着性が低下するようになる。

【0026】圧潰性容器として、器壁の柔軟性等が特に望まれる場合には、内外層となるオレフィン系樹脂として、ポリエチレンまたはエチレン系共重合体を用いるのが望ましく、一方、器壁にある程度のリジッドさが望まれる場合には、内外層となるオレフィン系樹脂として、ポリプロピレンまたはプロピレン系共重合体を用いるのがよい。また、リジッドさを高める方法として、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体層の厚さを増すこともできる。ある程度のリジッドさは、内容品を押し出した後のスプリングバック性を高め、容器の保形を高める。

【0027】内外層となるオレフィン系樹脂として、メタロセン系触媒を使用して重合されたエチレン系重合体、特にエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を使用すると、器壁の芳香成分や水蒸気に対するバリアー性が向上するので、本発明の目的に好都合である。

【0028】本発明の圧潰性容器において、容器の全体の厚みは、100乃至1000 $\mu$ mの範囲にあるのがよく、上記範囲よりも薄いと容器の保形性や強度が低下し、一方上記範囲よりも厚くなると、容器が重量化し、また押出性が低下する。諸特性の組み合わせからは、内層：中間層：外層の厚み比が2～96：2～30：2～96の範囲内にあるのが好ましい。また、第二中間層を有する場合には、全体として100乃至1000 $\mu$ mの厚みの器壁を有し、且つ内層：第一中間層：第二中間層：外層の厚み比が2～94：2～30：2～30：2～94の範囲内にあるのがよい。

【0029】本発明の圧潰性容器は、オレフィン系樹脂含有して成る内外層と、オレフィンと環状オレフィンと

の非晶質乃至低結晶性共重合体含有して成る中間層と、或いは更に酸素バリアー性熱可塑性樹脂含有して成る第二の中間層とを備えた多層バリソンの溶融ブロー成形で形成されるため、その製造も至って容易である。

【0030】

【発明の好適態様】本発明の圧潰性容器の一例を示す図1において、この圧潰性容器は、チューブ状容器1と蓋2とから成っており、チューブ状容器1は、バリソンの中空成形により一体に成形されたネジ付き押出口3、これに連なる円錐状肩部4、及び細い筒状の胴部5を有している。この筒状胴部5は、切断された端縁部6を有し、この端縁部から内容物を充填した後、胴部の対向する内面同士を融着して、密封底部を形成する。

【0031】本発明の圧潰性容器の他の例を示す図2において、この圧潰性容器は、小径のボトル状容器10と蓋2とから成っており、このボトル状容器10は、バリソンの中空成形により一体に成形されたネジ付き押出口3、これに連なる円錐状肩部4、細い筒状の胴部5及びバリソンのピンチオフにより形成された密閉底部7を有している。この容器では、押出口3から内容物を充填し、充填後蓋2を締結して密封を行う。

【0032】胴部5の断面構造の一例を拡大して示す図3において、この器壁は、主としてオレフィン系樹脂から成る内層11と、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有する中間層12と、オレフィン樹脂を含有する外層13とから形成されている。中間層12と内外層11、13とは強固に熱接着されていることが了解されるべきである。

【0033】胴部5の断面構造の他の例を拡大して示す図4において、この器壁は、オレフィン系樹脂を含有する内外層11、13と、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体(COC)を含有する中間層(第一中間層)12とを備えていることは図3と同様であるが、上記各層の他に、ガスバリアー性熱可塑性樹脂を含有する第二の中間層14が接着剤層15、15を介して設けられている。図4に示す具体例では、COC含有の第一中間層12が器壁の内面側に、ガスバリアー性樹脂含有の第二中間層14が器壁外面側に設けられているが、逆にCOC含有の第一中間層12が器壁の外面側に、ガスバリアー性樹脂含有の第二中間層14が器壁内面側に設けられていてもよいことが了解されるべきである。ガスバリアー性樹脂がCOC或いはオレフィン樹脂に熱接着性を有する場合には、接着剤層15を省略できることはいうまでもない。

【0034】胴部5の断面構造の他の例を拡大して示す図5において、この器壁は、層の種類は図4の場合と同様であるが、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体(COC)を含有する中間層(第一中間層)12が、ガスバリアー性熱可塑性樹脂を含有する第二の中間層14の両側に設けられている。この構成

10

20

30

40

50

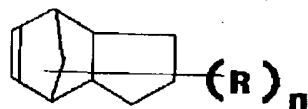
は、レトルト殺菌等において、器壁のガスバリアー性を高く維持する、つまり水分によるガスバリアー性の低下を抑制するのに特に好適なものである。また、圧潰性容器は、パイプ状胴部（例えば押出パイプを切ったもの）と、別に成形された口部（例えば射出成形する）を接合することによっても製作される。

【0035】オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体（COC）が誘導されるオレフィンとしては、エチレンが好適であるが、他にプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル1-ペンテン、1-デセン等の炭素数3乃至20の $\alpha$ -オレフィンが、単独或いはエチレンとの組み合わせで使用される。

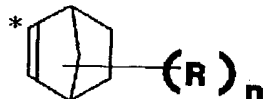
【0036】環状オレフィンとしては、基本的には、エチレン系不飽和結合とビシクロ環とを有する脂環族炭化水素化合物、特にビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン骨格を有する炭化水素化合物であり、具体的には次のものが挙げられるが、勿論これに限定されるものではない。

【0037】ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体；例えば下記式（1）

【化1】



〔1〕



〔1〕

式中、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、或いはアルキリデン基であり、nは1~4の数である（以下同様である）、で表されるビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体。特に、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

6-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

1-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

6-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

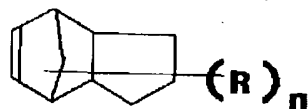
6-n-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

6-イソブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

7-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン。

【0038】トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン誘導体；例えば、下記式（2）

【化2】



〔2〕

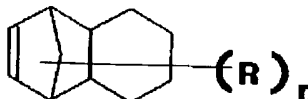
で表されるトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン誘導体。特に、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン

2-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン

※5-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン。

【0039】トリシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン誘導体；例えば、下記式（3）

【化3】



〔3〕

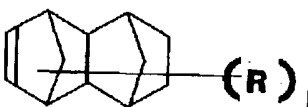
で表されるトリシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン誘導体。特に、トリシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン

10-メチルトリシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-★

★ウンデセン。

【0040】テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体、例えば、下記式（4）

【化4】



〔4〕

で表されるテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体。特に、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

☆1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-プロピルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

☆50 8-イソブチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

9

7.10] -3-ドデセン  
 8-ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 1  
 7.10] -3-ドデセン  
 8-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1  
 2.5 . 17.10] -3-ドデセン  
 8-ステアリルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 1  
 7.10] -3-ドデセン5, 10-ジメチルテトラシクロ  
 [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 2, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1  
 2.5 . 17.10] -3-ドデセン  
 8, 9-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> .  
 17.10] -3-ドデセン  
 8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1  
 2.5 . 17.10] -3-ドデセン  
 11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1  
 2.5 . 17.10] -3-ドデセン  
 2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1  
 2.5 . 17.10] -3-ドデセン  
 2, 7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ [4. 4.  
 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 9-イソブチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4.  
 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 9, 11, 12-トリメチルテトラシクロ [4. 4.  
 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4.  
 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 9-イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ  
 [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 5, 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ [4.  
 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 1  
 7.10] -3-ドデセン

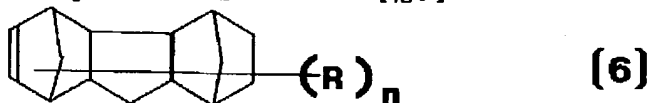
10

\* 8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4.  
 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4.  
 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.  
 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4.  
 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-n-プロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1  
 2.5 . 17.10] -3-ドデセン  
 8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4.  
 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4.  
 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ  
 [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.  
 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-イソプロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1  
 2.5 . 17.10] -3-ドデセン  
 8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4.  
 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4.  
 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ  
 [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン  
 8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.  
 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 17.10] -3-ドデセン。  
 【0041】ペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3.6</sup> . 0  
 2.7 . 0<sup>9.13</sup>] -4-ペンタデセン誘導体; 例えば、下  
 記式 (5)  
 \* 【化5】



で表されるペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3.6</sup> .  
 0<sup>2.7</sup> . 0<sup>9.13</sup>] -4-ペンタデセン誘導体。特に、ペ  
 ンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3.6</sup> . 0<sup>2.7</sup> . 0<sup>9.13</sup>] -  
 4-ペンタデセン  
 1, 3-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3.6</sup> .  
 0<sup>2.7</sup> . 0<sup>9.13</sup>] -4-ペンタデセン  
 1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3.6</sup> . ※

※0<sup>2.7</sup> . 0<sup>9.13</sup>] -4-ペンタデセン  
 14, 15-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1  
 3.6 . 0<sup>2.7</sup> . 0<sup>9.13</sup>] -4-ペンタデセン。  
 40 【0042】ペンタシクロ [7. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 1  
 9.12 . 0<sup>8.13</sup>] -3-ペンタデセン誘導体、例えば下記  
 式 (6)  
 【化6】



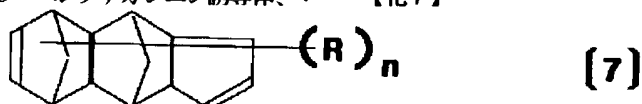
で表されるペンタシクロ [7. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> .  
 1<sup>9.12</sup> . 0<sup>8.13</sup>] -3-ペンタデセン誘導体。特に、ペ  
 ンタシクロ [7. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> . 1<sup>9.12</sup> . 0<sup>8.13</sup>] -★50

★3-ペンタデセン  
 メチル置換ペンタシクロ [7. 4. 0. 1<sup>2.5</sup> .  
 1<sup>9.12</sup> . 0<sup>8.13</sup>] -3-ペンタデセン。

11

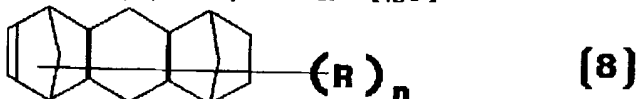
12

【0043】ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4,10-ペンタデカジエン誘導体、\*  
\*例えば下記式(7) 【化7】



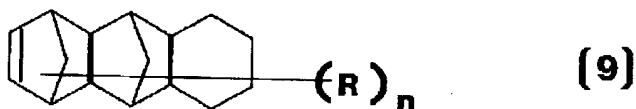
で表されるペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4,10-ペンタデカジエン誘導体。特に、ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4,10-ペンタデカジエン。 ※10 【化8】

※【0044】ペンタシクロ[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセン誘導体、例えば下記式(8)



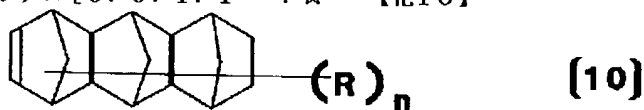
で表されるペンタシクロ[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセン誘導体。特に、ペンタシクロ[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセン  
11-メチルペンタシクロ[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセン 20 記式(9)  
11-エチルペンタシクロ[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセン ★ 【化9】

★9.12.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセン  
10,11-ジメチルペンタシクロ[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセン。  
【0045】ペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン誘導体、例えば、下



で表されるペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン誘導体。特に、ペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン 30  
4-ヘキサデセン  
1,3-ジメチルペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン  
1,6-ジメチルペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン ☆ 【化10】

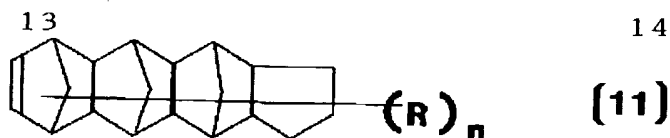
☆0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン  
15,16-ジメチルペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン。  
【0046】ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン誘導体、例えば下記式(10)



で表されるヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン誘導体。特に、ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン 40  
12-メチルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン  
12-エチルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン  
12-イソブチルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン ◆

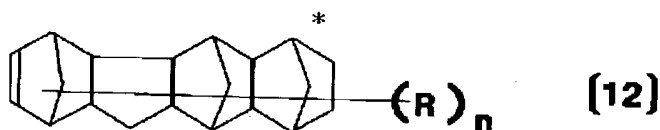
◆1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン  
1,6,10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン。  
【0047】ヘプタシクロ[8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>]-5-エイコセン誘導体、例えば、下記式(11)  
【化11】





で表されるヘプタシクロ [8. 7. 0. 1<sup>2,9</sup>. 14. 7. 1<sup>11,17</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,16</sup>] -5-エイコセン誘導体。特に、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1<sup>2,9</sup>. 14. 7. 1<sup>11,17</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,16</sup>] -5-エイコセン。

\*【0048】ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1<sup>3,6</sup>. 10. 17. 1<sup>12,15</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>11,16</sup>] -4-エイコセン誘導体、例えば、下記式 (12)  
【化12】

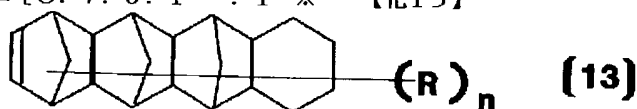


で表されるヘプタシクロ [8. 7. 0. 1<sup>3,6</sup>. 10. 17. 1<sup>12,15</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>11,16</sup>] -4-エイコセン誘導体。特に、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1<sup>3,6</sup>. 10. 17. 1<sup>12,15</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>11,16</sup>] -4-エイコセン

※10. 17. 1<sup>12,15</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>11,16</sup>] -4-エイコセン。

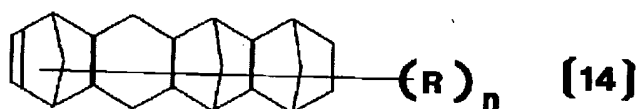
ジメチル置換ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1<sup>3,6</sup>. 1

【0049】ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 4. 7. 1<sup>11,18</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセン誘導体、例えば、下記式 (13)  
【化13】



で表されるヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 14. 7. 1<sup>11,18</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセン誘導体。特に、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 14. 7. 1<sup>11,18</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセン。

★【0050】ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>4,7</sup>. 11. 18. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセン誘導体、例えば下記式 (14)  
【化14】

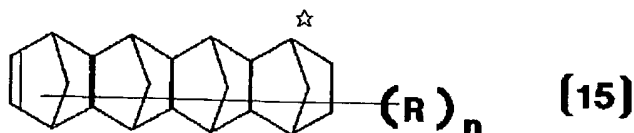


で表されるヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>4,7</sup>. 11. 18. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセン誘導体。特に、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>4,7</sup>. 11. 18. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセン

☆トリメチル置換ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>4,7</sup>. 11. 18. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセン。

15-メチルヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>4,7</sup>. 11. 18. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセン

【0051】オクタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 4. 7. 1<sup>11,18</sup>. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-ドコセン誘導体、例えば、下記式 (15)  
【化15】



で表されるオクタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 14. 7. 1<sup>11,18</sup>. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-ドコセン誘導体。特に、オクタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 14. 7. 1<sup>11,18</sup>. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0

◆12. 17] -5-ドコセン

15-メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 4. 7. 1<sup>11,18</sup>. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-

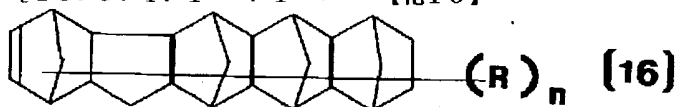
◆50 ドコセン

15

15-エチルオクタシクロ [8. 8. 0. 12.9. 1  
4.7. 1<sup>11.18</sup>. 0<sup>13.16</sup>. 0<sup>3.8</sup>. 0<sup>12.17</sup>] -5-

ドコセン。

【0052】ノナシクロ [10. 9. 1. 14.7. 1 \* 【化16】



で表されるノナシクロ [10. 9. 1. 14.7. 1

13.20. 1<sup>15.18</sup>. 0<sup>2.10</sup>. 0<sup>3.8</sup>. 0<sup>12.21</sup>. 0

14.19] -5-ペンタコセン誘導体。特に、ノナシクロ

[10. 9. 1. 14.7. 1<sup>13.20</sup>. 1<sup>15.18</sup>. 0

2.10. 0<sup>3.8</sup>. 0<sup>12.21</sup>. 0<sup>14.19</sup>] -5-ペンタコ

セン

ドリメチル置換ノナシクロ [10. 9. 1. 14.7. 1※

※13.20. 1<sup>15.18</sup>. 0<sup>2.10</sup>. 0<sup>3.8</sup>. 0<sup>12.21</sup>. 0

10 14.19] -5-ペンタコセン。

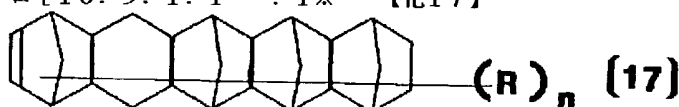
【0053】ノナシクロ [10. 10. 1. 15.8. 1

14.21. 1<sup>16.19</sup>. 0<sup>2.11</sup>. 0<sup>4.9</sup>. 0<sup>13.22</sup>. 0

15.20] -6-ヘキサコセン誘導体、例えば、下記式

(17)

【化17】



で表されるノナシクロ [10. 10. 1. 15.8. 1

14.21. 1<sup>16.19</sup>. 0<sup>2.11</sup>. 0<sup>4.9</sup>. 0<sup>13.22</sup>. 0

15.20] -6-ヘキサコセン誘導体。特に、ノナシクロ

[10. 10. 1. 15.8. 1<sup>14.21</sup>. 1<sup>16.19</sup>. 0

2.11. 0<sup>4.9</sup>. 0<sup>13.22</sup>. 0<sup>15.20</sup>] -6-ヘキサコセ

ン。

【0054】環状オレフィンの他の例として、次のものを挙げることもできる。

5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5-メチル-5-フェニル [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5-ベンジル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5-トリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5-(エチルフェニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5-(ピフェニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5-(β-ナフチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5-(α-ナフチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5-(アントラセニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5, 6-ジフェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物

1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフ★50

20★ルオレン

1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン

8-フェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 12.5. 1  
7.10] -3-ドデセン

8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 12.5. 1  
7.10] -3-ドデセン

8-ベンジル-テトラシクロ [4. 4. 0. 12.5. 1  
7.10] -3-ドデセン

8-トリル-テトラシクロ [4. 4. 0. 12.5. 1  
7.10] -3-ドデセン

8-(エチルフェニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 12.5. 1  
7.10] -3-ドデセン

8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 12.5. 1  
7.10] -3-ドデセン

8, 9-ジフェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 12.5. 1  
7.10] -3-ドデセン

8-(ピフェニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 12.5. 1  
7.10] -3-ドデセン

8-(β-ナフチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 12.5. 1  
7.10] -3-ドデセン

8-(α-ナフチル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 12.5. 1  
7.10] -3-ドデセン

8-(アントラセニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 12.5. 1  
7.10] -3-ドデセン

(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物) にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物

11, 12-ベンゾ-ペンタシクロ [6. 5. 1. 13.6. 0<sup>2.7</sup>. 0<sup>9.13</sup>] -4-ペンタデセン

11, 12-ベンゾ-ペンタシクロ [6. 6. 1. 13.6. 0<sup>2.7</sup>. 0<sup>9.14</sup>] -4-ヘキサデセン

11-フェニルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン  
14,15-ベンゾヘプタシクロ[8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>-5-エ  
コセン]

【0055】この共重合体(COC)は、10乃至50モル%、特に20乃至48モル%の環状オレフィンと残余のエチレンとから誘導され且つ5乃至200℃、特に40乃至190℃のガラス転移点を有するのがよい。

【0056】この共重合体の分子量は、特に制限はないが、デカリン中135℃で測定して、0.1乃至5dl/gの極限粘度 $[\eta]$ を有するのがよく、また、その結晶化度は、X線回折法で測定して、一般に10%以下、特に5%以下である。

【0057】上記共重合体(COC)は、オレフィンと環状オレフィンとを、それ自体公知のバナジウム系触媒或いはメタロセン系触媒の存在下にランダム重合させることにより得られる。

【0058】好適な共重合体(COC)は、三井石油化学株式会社から、APELの商品名で入手しうる。

【0059】オレフィン系樹脂としては、容器やその他の樹脂成形品の製造に使用されているオレフィン系ホモポリマーやコポリマーが好適に使用される。例えば、低密度、中密度或いは高密度のポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、プロピレン-エチレン共重合体、アイオノマー、エチレン-アクリル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等を挙げることができる。勿論これらのオレフィン系樹脂は単独でも二種以上の組み合わせでも使用することができる。

【0060】これらのオレフィン系樹脂は、一般に0.1乃至50g/10min、特に0.2乃至30g/10minのMFR(メルトフローレート)を有しているのよく、成形法に応じて、押出グレードのものや射出グレードのものを適宜選択使用することができる。

【0061】本発明の容器には、目的に応じて、種々のオレフィン系樹脂を使用することができる。軽快な押出性が要求される用途には、オレフィン系樹脂として、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、特に酢酸ビニル含有量が0.5乃至20重量%のものや、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等が適している。

【0062】また、オレフィン系樹脂として、メタロセン系触媒を使用して重合されたエチレン系重合体、特にエチレンと炭素数6乃至20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を使用すると、芳香成分や水蒸気に対するバリア性に優れた圧潰性多層容器が得られる。好適なオレフィン系樹脂は、 $\alpha$ -オレフィン、例えば1-オクテンを0乃至25重量%含有するエチレン系共重合体であり、このものは、Dow Chemical Companyから、AFFINITYの商品名で入手しうる。

【0063】上記オレフィン系樹脂には、それ自体公知の配合剤、例えば顔料、充填剤、酸化防止剤、滑剤、安定剤、紫外線吸収剤等をそれ自体公知の処方に従って配合しうる。

【0064】本発明の容器は、全体として100乃至1000 $\mu$ m、特に150乃至650 $\mu$ mの厚みの器壁を有し、且つ内層:中間層:外層の厚み比が2~96:2~30:2~96、特に20~70:3~20:20~70の範囲内にあるのが好ましい。

【0065】本発明において、内容物の保存性及び保香性の点で、酸素透過係数( $PO_2$ )が $5.5 \times 10^{-12}$  cc $\cdot$ cm/cm<sup>2</sup> $\cdot$ sec $\cdot$ cmHg(37℃、0%RH)以下、特に $4.5 \times 10^{-12}$  cc $\cdot$ cm/cm<sup>2</sup> $\cdot$ sec $\cdot$ cmHg以下の熱可塑性樹脂の単独のもの、或いは樹脂のブレンド物を酸素バリア性樹脂として用いることが望ましい。

【0066】このような樹脂の最も好適な例としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体、特にビニルアルコール単位の含有量が40乃至85モル%、特に50乃至80モル%のものを挙げることができる。このようなエチレン-ビニルアルコール共重合体は、エチレン或いはエチレンの大部分とプロピレン等の他のオレフィンの少量成分の組合せと、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど低級脂肪酸のビニルエステルとの共重合体、特にエチレン-酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が96%以上、特に99%以上となるようにケン化することにより得られる。

【0067】酸素バリア性樹脂の他の例としては、ナイロン樹脂、特にナイロン6、ナイロン8、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン10,6、ナイロン6/6,6共重合体、部分芳香族ポリアミド等を挙げることができる。

【0068】部分芳香族ポリアミドとしては、二塩基酸成分がテレフタル酸成分とテレフタル酸成分よりも多い量のイソフタル酸成分との組み合わせからなる実質上非品質の共重合ポリアミドが好適に使用される。

【0069】この部分芳香族共重合ポリアミド中のジアミン成分としては、脂肪族ジアミン成分、特に炭素数4~25、好適には6~18の直鎖状の分岐鎖状アルキレンジアミン成分単位が使用され、アルキレンジアミン成分単位的具体例として、例えば1,4-ジアミノ-1,1-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-1,1-エチルブタン、1,4-ジアミノ-1,2-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-1,3-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-1,4-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-2,3-ジメチルブタン、1,2-ジアミノ-1-ブチルエタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,6-ジアミノ-2,5-ジメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-2,4-ジメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-3,3-ジメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-2,2-ジメチルヘキサン、1,9-ジアミノノナン、1,6-ジアミノ-2,2,4-トリメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-2,

4,4-トリメチルヘキサン、1,7-ジアミノ-2,3-ジメチルヘプタン、1,7-ジアミノ-2,4-ジメチルヘプタン、1,7-ジアミノ-2,5-ジメチルヘプタン、1,7-ジアミノ-2,2-ジメチルヘプタン、1,10-ジアミノデカン、1,8-ジアミノ-1,3-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-1,4-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-2,4-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-3,4-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-4,5-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-2,2-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-3,3-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-4,4-ジメチルオクタン、1,6-ジアミノ-2,4-ジエチルヘキサン、1,9-ジアミノ-5-メチルノナン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン等の成分を例示することができる。これらのなかでは、特に、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン等の成分又はこれらの混合成分が好ましい。

【0070】この共重合ポリアミドにおいて、イソフタル酸成分及びテレフタル酸成分は、99:1乃至65:35のモル比で存在するのがよく、その本質を損なわない範囲で、一般に上記両成分当たり15モル%以下の量で、イソフタル酸及びテレフタル酸成分以外の芳香族ジカルボン酸成分、例えばフタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の成分や、脂肪族ジカルボン酸成分、例えばアジピン酸、セバシン酸、或いはトリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸成分を含有していてもよい。また、脂肪族ジアミン成分に\*

テル、ウレタン、ウリア等の官能基に基づくカルボニル基(-C=O)を含有する

熱可塑性重合体或いはこれらの重合体と他の熱可塑性重合体とのブレンド物が使用される。これらの熱可塑性重合体中のカルボニル基濃度は種々変化し得るが、一般にはカルボニル基を10乃至1400ミリモル/100g重合体、特に30乃至1200ミリモル/100g重合体の濃度で含有するものが望ましい。

【0076】好適な接着剤は、不飽和カルボン酸、酸無水物、エステル、アミドなどのうち少なくとも一種のエチレン系不飽和単量体によって変性されたポリオレフィン、特にマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、ヤシ油脂肪酸アミド、マレイミド等で変性されたポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などであり、他にエチレン-アクリレート共重合体、アイオノマー（デュボン社製サーリンA）、ポリアルキレンオキシド・ポリエステルブロック共重合体、カルボキシメチルセルロース誘導体或いはこれらとポリオレフィン類とのブレンド※50

\*加えて、その本質を損なわない範囲で、少量の脂環族ジアミン成分や芳香脂肪族ジアミン等を含有していてもよい。

【0071】この共重合ポリアミドは、フィルムを形成するにたる分子量を有するべきであり、30℃の温度の濃硫酸中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5dl/g以上であることが好ましい。

【0072】更に、ハイトリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル樹脂等も本発明の目的に使用し得る。

【0073】酸素バリアー性樹脂は、所謂ブレンド物の形で使用することができ、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体とナイロン樹脂とのブレンド物を使用することができ、更にエチレン-ビニルアルコール共重合体と、他の樹脂、例えばポリエチレンや、エチレン-酢酸ビニル共重合体、或いはアイオノマーとのブレンド物も、酸素透過係数が上述した範囲内にあれば、本発明の目的に使用し得る。

【0074】酸素バリアー性樹脂と耐湿性樹脂との間に層間接着性がない場合には、両樹脂層の間に接着剤層を介在させる。

【0075】接着性樹脂としては、前述した酸素バリアー性熱可塑性樹脂及びオレフィン系樹脂或いは環状オレフィン共重合体の両者に対して接着性を示す樹脂の任意のものが使用される。かかる接着性樹脂としては、一般に、遊離カルボン酸、カルボン酸塩、カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、カルボン酸無水物、炭酸エステル、

||  
O

※物等である。なお、これらの樹脂の内カルボニル基含有量の少ないものはそれ自体耐湿性樹脂として使用し得る。

【0077】酸素バリアー性樹脂中間層を用いた容器では、全体の厚みや各層の厚み比は、前述した範囲内にあるべきであるが、特に酸素バリアー性樹脂は、一般に5乃至200 $\mu$ m、特に10乃至150 $\mu$ mの厚みで存在させるのがよく、一方接着剤樹脂は3乃至50 $\mu$ m、特に5乃至30 $\mu$ mの厚みで用いるのがよい。

【0078】これらの各樹脂は、樹脂の種類に対応する数の押出機中で溶融混練し、多層多重ダイス内で前述した多層構成となるように合流させた後、ダイオリフィスを通して同時押し出し、多層構成のバリソンとし、次いで割型内でのブロー成形し、底部をピンチオフして、有底の押出用ボトルとする。また、このボトルの底部を切断、内容物充填及び開放端のヒートシールを行って、チューブ容器とする。また、多層構成のパイプを押しだし、切断して容器胴部とし、口部は射出成形、圧縮成型等で別途製造し、溶融接着等で接合してチューブ容器とすることもできる。

【0079】

【実施例】本発明を次の例で説明する。

【0080】樹脂：多層チューブ用樹脂として、最内外層に、エチレン酢酸ビニル共重合体である日本石油化学社製レクスロン及びメタロセン触媒を用いて重合したオレフィン系樹脂としてダウケミカル社製AFFINITYを用いた。中間層には、オレフィンと環状オレフィン共重合体樹脂である三井石油化学社製アベルを用いた。又、第二の中間層成分として株式会社クラレ社製エチレンビニルアルコール共重合体樹脂を用いた。特に、エチレンビニルアルコール共重合体を第二の中間層成分として用いる場合においてのみ、エチレンビニルアルコール共重合体と、オレフィン系樹脂と環状オレフィン共重合体間、及び、エチレンビニルアルコール共重合体とオレフィン系樹脂間の接着性を得る為、接着性樹脂アドマーを用いた。

【0081】成形：4台の押し出し機及び多層ダイを用い、250～270℃の温度範囲で、積層バリソンを作製し、金型温度20℃、冷却時間12秒、ブロー圧2kg/cm<sup>2</sup>の条件下、外径30mm、長さ20cmの2種3層及び4種6層の多層チューブ（内容量200cc、表面積105cm<sup>2</sup>）にダイレクトブロー成形した。

【0082】評価：

#### 1) 保香性試験

2種3層（層構成は図3と同様）の多層チューブとオレフィン樹脂単層のみのチューブを検討した。香料成分は、東京化成工業株式会社製の2-フェニルエタノール（2-Phenylethanol）及びフェニル酢酸メチルエステル（Phenylacetic Acid Methyl Ester）の2種類の芳香族系化合物を用いた。本香料成分を特級エタノールに10,000ppm濃度に溶解後、各チューブに60ml正確に注入した。注入後、注入口をヒートシールし密封した。このチューブを4本1組とし、全容1350mlのセプタム付き密封型フラスコに保存した。保存温度は55℃とした。保存開始後7日目にガスタイトシリンジにて、チューブ外且つガラスフラスコ内部のヘッドスペース部位から1ml容のガスを採取しガスクロ分析を用いた。ガスクロマトグラフィー（GC）は株式会社島津社製GC-9Aを用い、PEG、20M、25mカラムにて、スプリット比1：2、120℃から250℃までの温度範囲、昇音速度10℃/分の条件下分析した。Phenylacetic Acid Methyl Ester及び2-Phenylethanolのリテンションタイムはそれぞれ2.7minと3.3minであった。

#### 【0083】2) 水蒸気透過性試験

作製した2種3層多層チューブとオレフィン樹脂単層のチューブを用いた。チューブ胴部を開封し、長方角の試験片を得、MOCON社製Permatran-W3/30型水蒸気透過試験機にて、40℃恒温、90%RH下、水蒸気透過量が飽和した時点の値を求めた。

#### 【0084】3) 酸素ガス透過性試験

水蒸気透過性試験同様、チューブを開封し、長方形の試験片を得、MOCON社製OX-TRAN2/20型酸素ガス透過試験機にて、30℃の恒温及び80%RH下、酸素ガス透過量が飽和した点の値を求めた。

#### 【0085】実施例1

内外層にメタロセン触媒を用い重合したポリオレフィンAFFINITYを用い、中間層のオレフィンと環状オレフィン共重合体樹脂を用いた層比が5：1：5であり肉厚が250μmの2種3層多層チューブを作製した（実施例1-1）（層構成は図3）。

【0086】同様に内外層にエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂を用い、中間層にオレフィンと環状オレフィン共重合体を用いた層比が5：1：5である肉厚390μmの2種3層の多層チューブを作製した（実施例1-2）（層構成は図3）。

【0087】又、比較の為、メタロセン触媒を用いて重合したポリオレフィンAFFINITY単層チューブ（比較例1）とエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂単層チューブ（比較例2）及び、最内層にオレフィンと環状オレフィン共重合体樹脂（アベル）を備え、外層にメタロセン触媒を用いて重合したオレフィンAFFINITYを備えた層比が1：30で肉厚300μmの2種2層多層チューブを作製した（比較例3）。

【0088】すべての成形チューブにおいてスクイズ性を確認しフレキシブル性良好であるという結果を得た。

【0089】このそれぞれのチューブに香料成分を溶解した検液を60mlずつ注入し、ヒートシール後、チューブ4本を1組としてセプタム付き容積1350mlの密封型ガラス製フラスコ容器に入れ保存した。保存開始後7日目にガスタイトシリンジを用い、チューブ外層且つガラス容器内部の空間より1mlのガスを採取しGC分析を行った。

【0090】さらに本試験を行う為のヒートシール適性も検討した。チューブ成形は円筒型ブロー製品の底部を平面状に押しつぶし熱シールを行う。ここではこの工程でのつぶし時の変形部位にクレイズ及び白化が発生するかしないかで判断した。ガス分析結果及びシール適性を表-1に示した。

【0091】又、内外層にエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂及び中間層にオレフィン環状オレフィン共重合体を有する多層チューブ（実施例1-2）と、内外層にメタロセン触媒を用いて重合したオレフィンAFFINITYを有し、中間層にオレフィン環状オレフィン共重合体を有する多層チューブ（実施例1-1）及びそれぞれの内外層樹脂単層チューブ（比較例1、2）についての保香性試験において、得られたガスクロマトグラムから、中間層樹脂による芳香成分バリアーの顕著な違いが確認された。得られたクロマトグラムを図6に示す。

【0092】比較例1及び比較例2単層チューブでは、

2-フェニルエタノール(3.3)のピークが特に大きく、またフェニル酢酸メチルエステル(2.7)のピークも大きく観察されるのに対して、実施例1-1及び1-2の多層チューブでは、これらのピークは顕著に減少していた。また、オレフィン-環状オレフィン共重合体由来すると判断されるガス成分が、実施例1-2においては観測されるのに対して、実施例1-1では殆どなく、オレフィン-環状オレフィン共重合体を中間層とした多層チューブを成形する場合、内外層の樹脂を実施例1-1のものにする方が好適であることが解った。

【0093】又、それぞれのチューブにオリーブオイルを60ml注入し、ヒートシール後1ヶ月常温保存し、外観観察を行った。結果を表-1に示した。この場合は、油脂成分によるクレイズ及びクラックの発生をもって耐油性の有無を判断した。

【0094】表-1より、保香性は、単層チューブよりも中間層にオレフィンと環状オレフィン共重合体を有した2種3層多層チューブ(実施例1-1、1-2)が良好であった。一方、内層にオレフィンと環状オレフィンとの共重合体を備えた2種2層の多層チューブ(比較例3)はヒートシール時のつぶし行程でクレイズを発生し、シール適性は得られなかった為、保香性試験対象外とした。この結果から、比較例3の樹脂構成多層チューブはチューブ成形に不向きな構成であると判断した。

又、オリーブオイル充填後の外観観察結果からも、比較例3構成の多層チューブはシール部をはじめ全面に白化及びクレイズが発生し、耐油性は得られなかった。

【0095】次に、内外層にメタロセン触媒を用いて重合したオレフィンAFFINITYを用い、中間層にオレフィンと環状オレフィンとの共重合体樹脂を用いた2種3層多層チューブ(実施例1-1)と、内外層にエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂を用いた2種3層多層チューブ(実施例1-2)及びメタロセン触媒を用い重合したポリオレフィンAFFINITY単層チューブ(比較例1)とエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂単層チュ

ーブ(比較例2)の切り出し切片を用いた水蒸気透過性試験結果を表-2に示した。表-2より、いずれの構成においても2層3層多層チューブが高い水蒸気バリア性を示した。

【0096】以上の結果から、保香性を有し且つ耐油性及び高い水蒸気バリア性を有するチューブを成形する場合、オレフィンと環状オレフィンとの共重合体樹脂を中間層とし、内外層を他のオレフィン系樹脂でサンドイッチした多層構造が適していると判断した。

#### 10 【0097】実施例2

実施例1に加え、第二の中間層成分として、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂を用い、内容品側から外層側に至る層構成が、オレフィン系樹脂/オレフィン-環状オレフィン共重合体樹脂/接着層/エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂/接着層/オレフィン系樹脂であり、その層比が40/10/2.5/5/2.5/40の肉厚約600 $\mu$ mの4種6層の多層チューブ(実施例2-1)(層構成は図4)及び、層構成がオレフィン/接着層/エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂/接着層/オレフィン-環状オレフィン共重合体樹脂/オレフィンで、この層比が40/2.5/5/2.5/10/40である肉厚約600 $\mu$ mの4種6層多層チューブ(実施例2-2)(層構成は図3と内外の順序が逆)を作製した。

【0098】得られたチューブはいずれもスクイズ性を有し、フレキシブル性を示した。又、80%RH下の酸素ガス透過性試験を行ったところ、実施例2-1、2-2ともに1.5cc/m<sup>2</sup>・day・atm以下の酸素透過量を示し、酸素バリア性を確認した。更に、実施例1同様ヒートシール適性を確認した。よって、保香性、水蒸気バリア性に加え酸素ガスバリア性を要求する内容品向けチューブとして有用であると判断した。

【0099】

【表1】

## 保香性と耐油性及びシール適性

	層構成	平均肉厚 ( $\mu\text{m}$ )	シール 適 性	耐油 性	保 香 性 ng/1ml	
					A	B
実施例1-1	2種3層	250 $\mu\text{m}$	○	○	0.44	1.90
比較例1	単層	250 $\mu\text{m}$	○	○	5.70	95.35
実施例1-2	2種3層	390 $\mu\text{m}$	○	○	0.18	1.60
比較例2	単層	310 $\mu\text{m}$	○	○	11.13	91.26
比較例3	2種2層	300 $\mu\text{m}$	×	×	—	—

A: Phenylacetic Acid Methy Ester

B: 2-Phenylethanol

○: 良好

△: 不良

×: 適性なし

【0100】

\* \* 【表2】

## 水蒸気透過性試験結果

	層構成	平均肉厚	水蒸気透過量 g/m <sup>2</sup> day atm
実施例1-1	2種3層	250 $\mu\text{m}$	0.863
比較例1	単層	250 $\mu\text{m}$	1.530
実施例1-2	2種3層	390 $\mu\text{m}$	0.670
比較例2	単層	310 $\mu\text{m}$	1.782

【0101】実施例3

内外層にポリプロピレン(三井石油化学(株)、ハイボールB-278)を用い、実施例1と同様にして、中間層のオレフィンと環状オレフィン共重合体樹脂を用いた層比が5:1:5であり、肉厚が510 $\mu\text{m}$ の2種3層のボトル(内容量200cc、表面積95cm<sup>2</sup>)を作※

※製した(実施例3)。ただし、ダイは230~250℃の温度範囲である。比較のために、ポリプロピレン単体(肉厚490 $\mu\text{m}$ )のボトルも作製した(比較例4)。結果を表-3に示す。

【0102】

【表3】

	層構成	平均 肉厚 ( $\mu\text{m}$ )	耐油 適性	保 香 性 (ng/ml)		水蒸気透過量 $\text{g/m}^2 \text{ day atm}$
				A	B	
実施例3	2種3層	510	○	0.15	1.34	0.541
比較例4	単層	490	○	10.25	78.41	0.765

ポリプロピレン多層ボトルも保香性、耐油性に優れる。

【0103】

【発明の効果】本発明によれば、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を、オレフィン系樹脂内外層に対する中間層として使用することにより、耐内容物性やヒートシール性等を優れたレベルに保ちながら、この容器の保香性や水分保持性を顕著に向上させることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の容器の一例を示す側面図である。

【図2】本発明の容器の他の例を示す側面図である。

【図3】胴部の断面構造の一例を拡大して示す断面図である。

【図4】胴部の断面構造の他の例を拡大して示す断面図である。

【図5】胴部の断面構造の更に他の例を拡大して示す断面図である。

10\*【図6】実施例及び比較例の容器から透過したガスのガスクロマトグラムである。

【記号の説明】

1 チューブ状容器

2 蓋

3 ネジ付き押出口

4 円錐状肩部

5 胴部

6 切断された端縁部

7 密閉底部

20 10 ボトル状容器

11 内層

12 中間層（第一中間層）

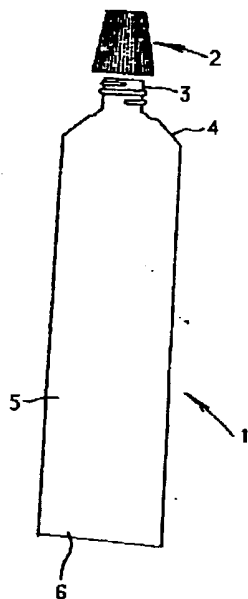
13 外層

14 ガスバリアー性熱可塑性樹脂含有第二中間層

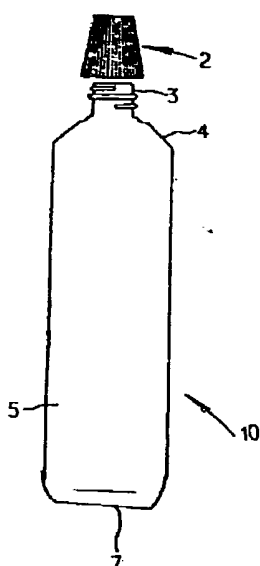
15 接着剤層

\*

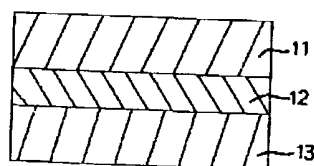
【図1】



【図2】

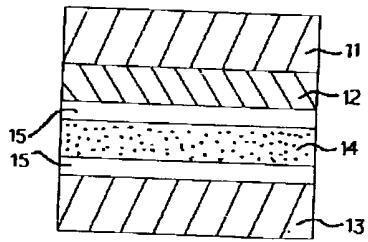


【図3】

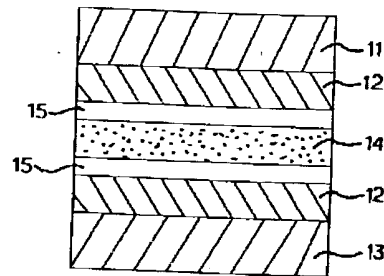




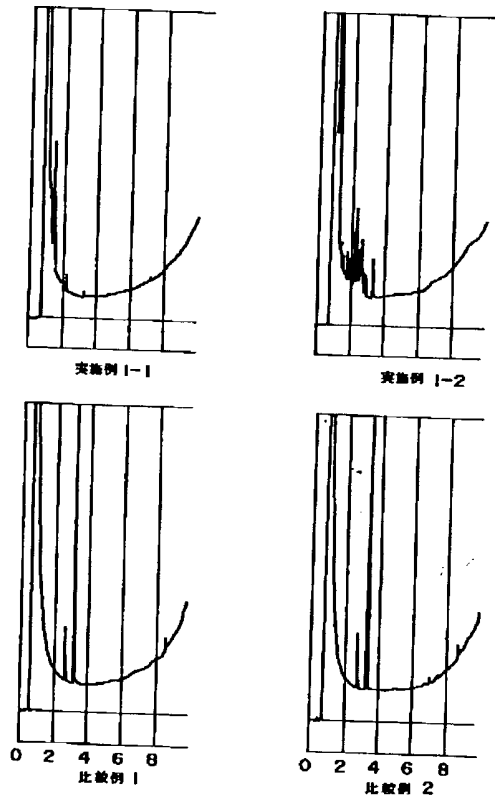
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08L 23/00  
45/00

識別記号

LBZ  
LKB

片内整理番号

FI

C08L 23/00  
45/00

技術表示箇所

LBZ  
LKB